Rezens. f. d. Austausch

# Über das Verhalten der photographischen Emulsion bei Belichtung mit sehr schwachem Ultraviolettlicht

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

von

Hans-Wolfgang Kölle

aus Bergedorf

Mit 7 Abbildungen

Tag der Promotion: 16. Februar 1938

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 1938

1 9 3 8

Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig

N 110

Referenten: Prof. Dr. W. Friedrich
Prof. Dr. Kolhörster

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 11

Veröffentlicht in „RADIOLOGICA“,
Internationale Zeitschrift für Photobiologie und Biophysik, Strahlenmedizin und Photochemie,
2. Band, 1938

# Inhalt


Seite

A. Einleitung . . . . . 1

B. Das Verhalten der Emulsion Autolith 2000 bei Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 254\ m\mu$ . . . . . 2

I. Methodik . . . . . 2

a) Herstellung des monochromatischen Lichtes . . . . . 2

b) Schwächung und Messung des Lichtes . . . . . 3

c) Das verwendete Photomaterial und dessen Verarbeitung . . . . . 5

d) Schwärzungsbestimmung . . . . . 5

II. Ergebnisse . . . . . 7

a) Zusammenhang zwischen Schwärzung und Kornzahl . . . . . 7

b) Abhängigkeit von der Exposition . . . . . 10

III. Die Quantenausbeute bei $\lambda = 254\ m\mu$ . . . . . 11

C. Zusammenfassung . . . . . 16

Schrifttum . . . . . 17

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0056

## A. Einleitung

Das Verhalten der photographischen Emulsion bei stärkerer Ultraviolettbestrahlung ist bekannt, dies ist jedoch für sehr schwaches Ultraviolettlicht nicht der Fall.

Zur Untersuchung geringer ultravioletter Lichtmengen stehen als empfindlichste Meßmethoden lichtelektrische und photochemische Verfahren zur Verfügung. Die lichtelektrischen Methoden zur Messung kleiner Mengen ultravioletten Lichtes wurden häufiger untersucht (1—6) als photochemische Reaktionen. Die Empfindlichkeit einer durch Wasserstoffglimmentladung sensibilisierten Kaliumzelle ohne Gasfüllung beträgt etwa $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal ($\sim 1\,\%$ Quantenausbeute) im Blauen (7), mit Gasfüllung $9 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal. Hat die Zelle eine Oberfläche von 20 cm$^2$ und gestattet das Meßgerät noch $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. zu messen, so lassen sich Intensitäten von $10^{-15}$ cal/sec cm$^2$ noch messen (1). Zu größeren Empfindlichkeiten mit lichtelektrischen Zellen kommt man, wenn man eine gasgefüllte Zelle als Zähler schaltet (1). Es ist so eine Energie von $9{,}3 \cdot 10^{-17}$ cal/sec cm$^2$ blauen Lichtes noch nachweisbar (1). Für gelbrotes Licht ist die Empfindlichkeit mit $5{,}3 \cdot 10^{-15}$ cal/sec cm$^2$ naturgemäß geringer (1). Gelingt es, mit einer gewöhnlichen Alkalizelle auf diese Weise noch etwa 400 Quanten je cm$^2$ und sec nachzuweisen, so erhöht sich die Empfindlichkeit um über eine Größenordnung, wenn man der Photozelle die Form eines Zählrohres gibt. Rajewsky (2) gelang es so, eine Energie von $9{,}1 \cdot 10^{-11}$ Erg/sec cm$^2$ ($2{,}2 \cdot 10^{-18}$ cal/sec cm$^2$) noch zu messen, das sind bei der Wellenlänge 265 m$\mu$ etwa 12 in einer Sekunde auf 1 cm$^2$ einfallende Quanten. Ein Mangel jedoch, der den meisten lichtelektrischen Verfahren anhängt, ist die geringe Möglichkeit, summierend zu messen.

Bei den photochemischen Lichtmeßverfahren hängt die kleinste noch nachweisbare Strahlungsenergie unter anderem wesentlich von der Zeit der Exposition ab, da nach dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz die Wirkung proportional dem Produkt aus Intensität und Zeit ist. Allerdings gilt dieses Gesetz nicht ohne Einschränkung für alle photochemischen Prozesse, wie W. Abney (8) 1894 als erster, sodann 1899 Schwarzschild (9) für den bekanntesten photochemischen Prozeß, den der photographischen Platte, feststellte. Von letzterem stammt die bekannte empirische Interpolationsformel:

$$s = J \cdot t^p \,. \tag{1}$$

Obwohl in der Folge häufiger Versuche angestellt wurden, mathematische Beziehungen zwischen Schwärzung, Intensität und Belichtungszeit zu finden, gelang es doch in keinem Falle, völlig den Tatsachen, vor die uns die photographische Platte stellt, gerecht zu werden. Es lag daher nahe, auf eine analytische Formulierung überhaupt zu verzichten und an ihre Stelle eine dreidimensionale geometrische Darstellung treten zu lassen. Dies wurde zuerst von Harrison (11) getan, wobei als Achsen der Grundfläche die Logarithmen der Intensität und der Zeit und als Ordinate die Schwärzung gewählt wurde. H. Arens und J. Eggert (12) wandten zuerst diese Darstellungsform für sensitometrische Zwecke an, wobei sie statt der dreidimensionalen Gesamtfläche — deren Projektionen benutzten. Auch

in der vorliegenden Arbeit wurde die zu prüfende Emulsion durch Bestimmung dieser Projektionen der Schwärzungsfläche näher untersucht.

Die Hauptaufgabe war dabei, die Abhängigkeit der Schwärzung von Intensität und Zeit unterhalb der „Schwelle" zu beobachten. Unter dem aus der praktischen Sensitometrie sich ergebenden Begriff der Schwelle versteht man jenen Punkt der Gradationskurve, von dem erstmalig ein Schwärzungszuwachs als Kontrast mit dem Auge wahrnehmbar ist, weshalb man diesen Punkt wohl auch als die Unterschiedsschwelle bezeichnet. Nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz der Psychophysik wäre dieser Punkt unabhängig von der etwa durch den Grundschleier gegebenen Schwärzung. Nach Untersuchungen von Neef jedoch, die in Fig. 1 wiedergegeben sind, ist die Grenze der Augenempfindung für Schwärzungsverschiedenheiten besonders im Gebiet geringer Schwärzungen weitgehend vom Schwärzungswert des Grundschleiers der photographischen Platte abhängig (13).

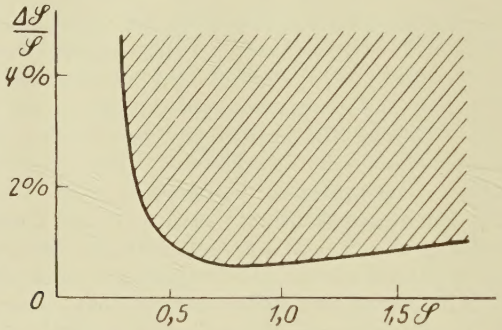



Fig. 1. Grenze der Empfindung des Auges für Schwärzungsverschiedenheiten, „Unterschiedsschwelle". Nach R. Glocker

Es ergibt sich so, daß die „Schwelle" lediglich durch das Unterscheidungsvermögen des Auges bestimmt wird, und es ist sehr wohl möglich, bei Anwendung anderer Beobachtungsmittel, einer Thermosäule oder Photozelle, etwa einer Selensperrschichtzelle, diesen Schwellenwert zu unterschreiten (14).

Eine andere Methode, die sogar besonders weit unter die Schwelle herabreicht, ist der Vergleich der Kornzahlen eines unbelichteten und eines belichteten Plattenteiles. Auf diese Weise ist an Halogensilberemulsionsschichten das Quantenäquivalent des photographischen Prozesses wiederholt untersucht worden (14, 15, 16). Aber auch an reinem, nicht emulgierten Halogensilber wurde das Quantenäquivalent bestimmt (17, 18). Im grünen und blauen Spektralbereich ergab es sich bei Chlorsilber und Bromsilber zu fast 1 (19). Die „wahre Schwelle" ist damit also jener Punkt der Schwärzungskurve, der einem einzigen Quant entspricht.

## B. Das Verhalten der Emulsion Autolith 2000 bei Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$

### I. Methodik

#### a) Herstellung des monochromatischen Lichtes

Die experimentelle Anordnung zeigt schematisch Fig. 2. Als Lichtquelle *Li* diente bei den Versuchen ein batteriegespeister Quarz-Quecksilberbrenner nach Jaenicke. Das Licht wurde hintereinander in zwei Doppelmonochromatoren $M_1$ und $M_2$ (20) zerlegt. Die Spalte der beiden Monochromatoren waren nur so weit geöffnet, daß noch eine zuver-

lässige lichtelektrische Intensitätsmessung der Strahlung vorgenommen werden konnte. Das Licht fiel durch den Compourverschluß $V$ je nach Stellung des totalreflektierenden Prisma $P_1$ auf die Photozelle $Ph$[1]) oder das Aufnahmegerät $A_1$ oder durch die Blende $B_2$ auf das Prismas $P_2$, welches das Licht auf den Lichtweg leitete.

Das Belichtungsgerät $A_1$ bestand aus einer Blende, in deren Mitte sich ein quadratisches Loch von 36 mm² befand. Hinter dieser Öffnung, deren Kanten zur Vermeidung von Reflektionen nach außen abgeschrägt und berußt waren, war eine in einer Kassette befindliche Photoplatte verschiebbar angeordnet. Auf jeder Platte konnten, da durch

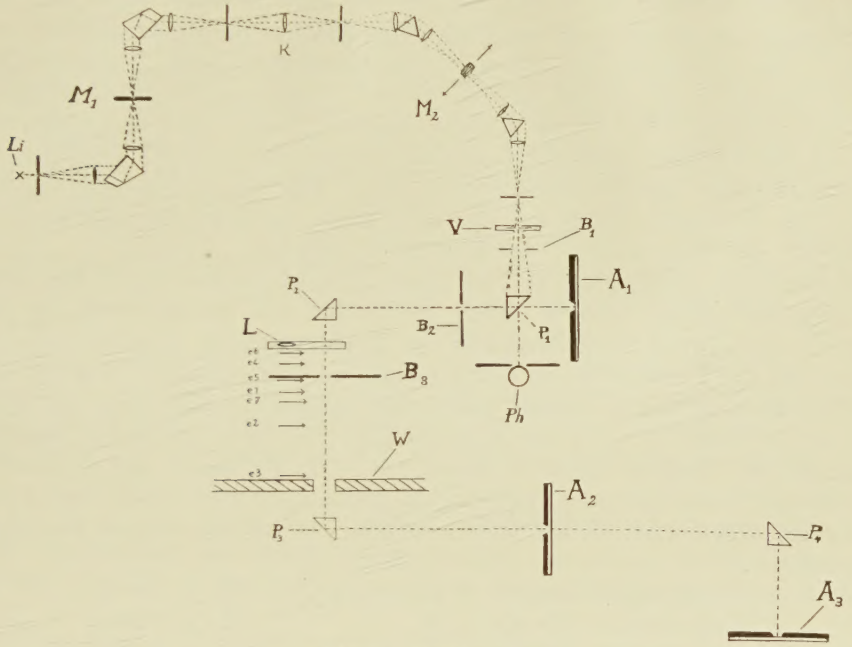



Fig. 2. Strahlengang

Anschläge vier Höhen- und sechs Seitenstellungen festgelegt waren, 24 verschiedene Felder belichtet werden. Das auf die Photozelle auffallende und die in den drei Stellungen $A_1$, $A_2$ und $A_3$ des Belichtungsgerätes wirklich ausgenutzten Strahlenbündel besaßen recht verschiedene Öffnungswinkel, es mußte daher auf Homogenität der Lichtverteilung im Querschnitt des Strahlenbündels besonders geachtet werden. Deshalb wurde nur Licht aus der Mitte des Strahlenbündels benutzt. Die Blende $B_2$, die Blende der Photozelle $Ph$ und die Ebene der Photoplatte in $A_1$ waren gleichweit vom Austrittsspalt des Monochromators entfernt.

### b) Schwächung und Messung des Lichtes

Die zur Intensitätsbestimmung benutzte Photozelle wurde mit einer Thermosäule spektral geeicht, sie wurde stets in Verbindung mit einem Elektrometer in Aufladeschaltung gebraucht.

[1]) Die Photozelle wurde in der Zeichnung um 90° in die Zeichenebene geschwenkt dargestellt.

Der Lichtweg bestand aus drei rechtwinklig zueinander verlaufenden Abschnitten. Der erste Abschnitt, begrenzt von den beiden Prismen $P_2$ und $P_3$, wurde zum Teil von einer optischen Bank gebildet, auf der sowohl das Prisma $P_2$ als auch die Blende $B_3$ und in festgelegten Abständen $e_5$, $e_1$, $e_2$ und $e_3$ Reiter mit je einem Plattenhalter aufgestellt werden konnten. Aufnahmen an diesen Orten dienten zur Bestimmung des Querschnitts des Strahlenbündels senkrecht zu seiner Achse. Aus den Durchmessern der so entstandenen Bilder und den bekannten Abständen konnte der Öffnungswinkel des Strahlenbündels berechnet werden.

Im zweiten Abschnitt des Lichtweges fiel das Strahlenbündel durch eine 50 mm weite Öffnung in der Zimmerwand $W$ auf das dritte Quarzprisma $P_3$ in dem angrenzenden ebenfalls völlig verdunkelbaren Raum. Vom Spiegelpunkt des Zentralstrahles im Prisma $P_3$ um 260,5 cm entfernt war die zweite Stellung $A_2$ des Belichtungsgerätes. Nach einem 10,448 m (von $P_3$ aus gemessen) langen Weg — traf das Licht auf die Stellung $A_3$ des Belichtungsgerätes. Sämtliche Prismen und auch das Belichtungsgerät waren so angeordnet, daß kein durch Streuung oder unerwünschte Reflexion abgelenktes Licht auf die Photoplatte fallen konnte. Dies wurde durch photographische Dunkelversuche, die sich über mehrere Tage erstreckten, geprüft.

Der Energiebestimmung des auf die Platte fallenden Lichtes wurde das Quadratgesetz zugrunde gelegt. Obwohl durch Ausblenden am Austrittsspalt des Monochromators eine gewisse Punktförmigkeit der Strahlungsquelle erreicht wurde, ergab sich doch, daß das Lichtbündel nicht ganz die gleiche Ausbreitung in waagerechter und senkrechter Richtung zeigte. Deshalb wurden photographische Aufnahmen des Strahlenbündels an den Orten $e_5$, $e_1$, $e_2$ und $e_3$ angefertigt. Aus ihnen wurde der waagerechte Durchmesser des Strahlenbündels an diesen vier Orten bestimmt, und es konnte nun leicht entweder rechnerisch oder graphisch der gesamte Strahlenverlauf vom Austrittsspalt des Monochromators ab konstruiert werden. Es ergaben sich so die folgenden Entfernungen:

| | | |
|---|---|---|
| Austrittsspalt—Blende | $B_2 = A_1 = Ph$ | $302 \pm 1$ mm |
| Austrittsspalt—Blende | $B_3$ | $759 \pm 2$ mm |
| Austrittsspalt—Belichtung | $A_2$ | $5595 \pm 5$ mm |
| Austrittsspalt—Belichtung | $A_3$ | $13438 \pm 7$ mm |

Zur Berechnung der Flächenhelligkeit in $A_1$, $A_2$ und $A_3$ wurden die photographisch gewonnenen Schwärzungsmarken der Ebenen $e_5$, $e_1$, $e_2$ und $e_3$ zunächst in Flächen idealisierter Leuchtdichte verwandelt. Es ergeben sich für die Beleuchtungsstärken folgende Werte für die Ebene $A_1 = J_0$:

$$A_2 = J_1 = J_0 \; (1{,}28 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-3}$$
$$A_3 = J_2 = J_0 \; (1{,}52 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-4}$$

Bei dieser Berechnung wird eine etwaige Absorption und Streuung des Lichtes in der Luft vernachlässigt. Dieses ist berechtigt, da die verwendete Wellenlänge in atmosphärischer Luft kaum absorbiert wird[1]), und da darauf geachtet wurde, daß der Reinheitsgrad der Zimmerluft den größtmöglichen Wert erreichte.

Auch durch Reflexion und Absorption der Prismen wurden Lichtverluste bewirkt; diese wurden experimentell ermittelt.

---

[1]) H. Kreusler (21) konnte bei der Wellenlänge 186 m$\mu$ den Extinktionskoeffizienten $\alpha$ für trockene $CO_2$-freie Luft zu $\alpha = 0{,}00447$ bestimmen, was 8,8% ausmacht, bereits bei der Wellenlänge $\gamma = 193$ m$\mu$ konnte mit Sicherheit keine Absorption mehr nachgewiesen werden.

Um den Öffnungswinkel des Strahlenbündels weiter vergrößern und damit die Flächenhelligkeit in den Ebenen $A_2$ und $A_3$ noch mehr herabsetzen zu können, konnte die Quarzlinse $L$ in den Strahlengang eingeschwenkt werden.

Unter Berücksichtigung des Lichtverlustes durch die Reflexion an der Linse ergab sich das Verhältnis der mit der Photozelle bestimmten Beleuchtungsstärke $J_0$ zu der in den Aufnahmegeräten herrschenden

$$\text{in } A_2 \text{ mit Linse zu } J_3 = J_0 \cdot (8{,}7 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-6},$$
$$\text{in } A_3 \text{ mit Linse zu } J_4 = J_0 \cdot (8{,}9 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-7}.$$

### c) Das verwendete Photomaterial und dessen Verarbeitung

Als Aufnahmematerial diente die Autolithemulsion 2000 der I. G. Farben, die sich außer durch geringe Schichtdicke auch durch besondere Feinkörnigkeit auszeichnet. Durch Veränderung der Belichtungszeit, durch Variation der Entfernung und durch Zwischenschalten der Linse $L$ konnten die Belichtungsverhältnisse (Zeit und Intensität) weitgehend verändert werden. Die Expositionsdauer wurde bei den Zeiten von 0,0068 sec bis zu 1 sec durch einen selbst geeichten Compourverschluß $V$ bemessen. Längere Belichtungszeiten als eine Sekunde wurden mit einer Stoppuhr gemessen. Insgesamt konnten die Belichtungszeiten für die 24 Felder einer Platte von 0,0068 sec bis zu 60 Stunden variiert werden.

Die Entwicklung der Platten wurde in einem Thermostaten bei 18° C in 150 cm³ Rodinal (1 : 20) unter stets gleichen Bedingungen vorgenommen. Die Entwicklungsdauer betrug 6 min. Danach wurden die Platten in saurem Agfa-Fixierbad stets 15 min lang fixiert. Wässerung und Trocknung erfolgten ebenfalls möglichst gleichmäßig.

### d) Schwärzungsbestimmung

Die Bestimmung der Schwärzungen geschah mit einem selbstgebauten Selenphotometer (Fig. 3). Es bestand aus einer von Akkumulatoren gespeisten Niedervolt-

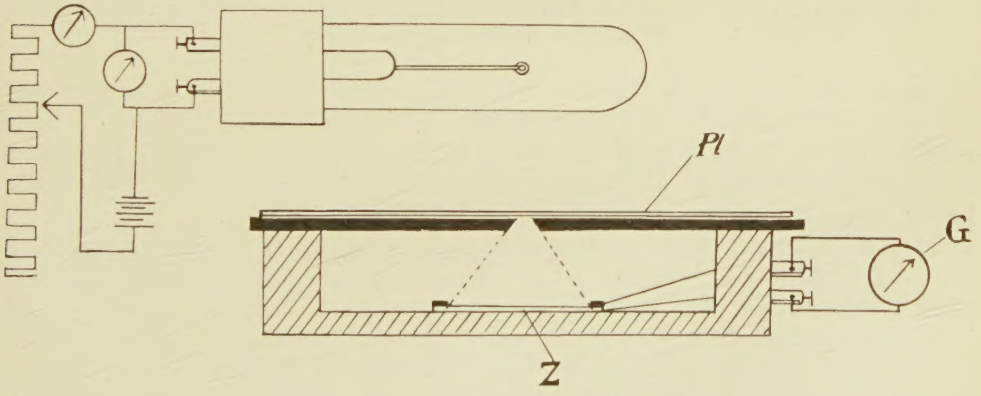


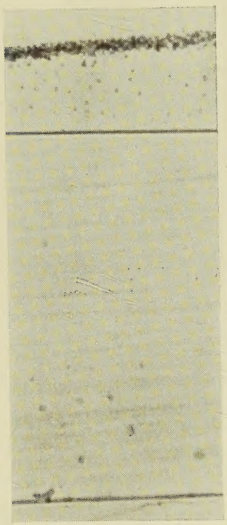

Fig. 3. Selenphotometer

punktlampe, einer tischförmigen, 5 mm weiten Meßblende und einem Selenphotoelement der Firma Electrocell in Verbindung mit einem Millivoltmeter. Die Schwärzung wurde im diffusen Licht bestimmt, wobei alles gestreute Licht von der Photozelle aufgefangen

wurde. Die Linearität des Photometers wurde durch angepaßten Galvanometerwiderstand gesichert und durch Versuche bestätigt. Die Meßgrenzen lagen zwischen den Schwärzungen 2 und 0,01 für einmalige Messungen und betrug für:

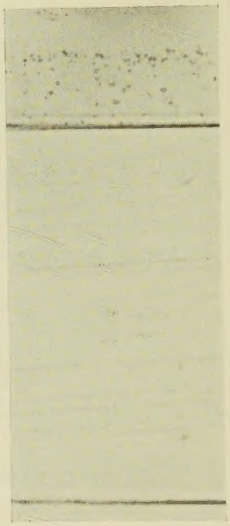
$s = 2$ der Fehler 2,5%
$s = 1$ der Fehler 0,8%
$s = 0{,}1$ der Fehler 1,5%
$s = 0{,}01$ der Fehler 10%

Für geringere Schwärzungen als 0,01 wurde die Kornzählmethode angewandt. Die auszuwertenden Felder wurden, nachdem die Platten in einem Exsiccator gründlich getrocknet waren, mit einem Mikroskop auf eine Mattscheibe abgebildet. Die hierbei angewandte Vergrößerung war 800-fach linear. Die Größe des Zählfeldes betrug 0,0196 $\pm$ 0,0006 mm². Die Tiefenschärfe des Mikroskopes wurde experimentell zu 15 $\mu$ bestimmt. Das Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$ drang etwa 4—8 $\mu$ in die 40 $\mu$ starke Emulsion ein (Fig. 4a, zum Vergleich in Fig. 4b eine unbelichtete Emulsion). Nimmt man Kugelform für die Silberkörner an, so würden dieser Dicke etwa 5—10 Schichten entsprechen. Das auf der Mattscheibe scharf eingestellte Bild wurde auf Bromsilberkarton aufgenommen.



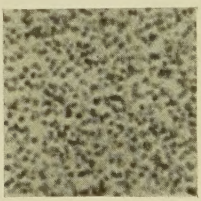
*a*

Fig. 4a. Belichtet $s = 1{,}0$



*b*

Fig. 4b. Unbelichtet (Schleier) 4 $\mu$ starker Mikrotomschnitt von Autolithfilm Em. Nr. 2000. Vergr. 250fach



*c*

Fig. 4c. Zählfeld, Vergr. 250fach

Für die reproduzierbare Auszählung dieser Aufnahmen war es von Wichtigkeit, daß sowohl die Belichtung wie auch der Entwicklungsvorgang möglichst gleichmäßig durchgeführt wurden. Die Auszählung der Aufnahmen konnte nur unter konstanten Beleuchtungsverhältnissen und mit Hilfe einer Lupe reproduzierbar ausgeführt werden[1]).

In einem späteren Stadium der Untersuchungen wurde dazu übergegangen, bei 250-facher Vergrößerung Aufnahmen der zu zählenden Stelle auf Glasplatten zu machen (Fig. 4c), die dann einer etwa 4-fachen Vergrößerung unterworfen wurden. Die Abgrenzung der auszuzählenden Fläche geschah hierbei durch eine Metallschablone im Vergrößerungsgerät. Dieses Verfahren hatte den besonderen Vorteil, eine bessere Tiefen-

[1]) Die Abweichung bei Wiederholung der Zählung betrug im Mittel nicht über 2%.

schärfe zu besitzen und die Körner schwarz auf weißem Grunde wiederzugeben, was die Kornzählung weniger anstrengend machte. Ein Vergleich mit der vorher beschriebenen Methode zeigte gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider.

In den Fällen, wo infolge stärkerer Belichtung sich Silberkornhäufungen zeigten, die anscheinend als Überdeckungen von verschieden tief liegenden Körnern anzusprechen waren, wurde die Anzahl der „Normalkörner" gezählt. Unter „Normalkörnern" wurden die kleinsten noch unterscheidbaren Körner verstanden. Diejenigen Komplexe, die größer als diese „Normalkörner" waren, wurden, obwohl sie das Aussehen einheitlicher Gebilde hatten, in so viel „Normalkörner" aufgeteilt als ihrer Fläche entsprachen. Die Berechtigung zu diesem Verfahren wurde in der Entstehungsursache dieser Gebilde gesehen:

Das latente Bild besteht nach den herrschenden Anschauungen aus sehr kleinen Keimen (22), die aus einigen Atomen Silber bzw. Molekülen Schwefelsilber (23) bestehen. An einem Bromsilberkristall sind diese nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt. Diese Keime wirken, sofern sie eine bestimmte Größe haben, bei der reduzierenden Einwirkung des Entwicklers als Katalysatoren. Die zu diesem Verhalten bedingte Größe der Keime kann bereits durch den Herstellungsprozeß besonders bei der Reifung der Emulsion erreicht werden, man spricht in diesem Falle von Reifungskeimen. In der entwickelten Schicht bilden diese den Schleier. Besteht jedoch ein Reifungskeim nicht aus der zur Wirksamkeit nötigen Anzahl von Atomen bzw. Molekülen, so kann dieser „Prokeim" durch Silberatome, die aus der durch Lichtquanten bewirkten Ionisation von Bromsilbermolekülen stammen, vergrößert werden. Dieser durch photolytisches Silber vergrößerter „Prokeim" wird so zum „Entwicklungskeim". Liegen zwei Bromsilberkristalle in der Emulsionsschicht dicht benachbart und sind beide durch Entwicklungskeime oder Reifungskeime entwickelbar geworden, so kann bei genügend langer Entwicklung ein Zusammenwachsen der Körner erfolgen. Man ist oft in der Lage, auf Mikrophotogrammen von stärkeren Schwärzungen derartige Zusammenschlüsse zu erkennen. In anderen Fällen sind dagegen durch andersartige räumliche Verteilung die Ansatzstellen nicht ohne weiteres erkennbar.

## II. Ergebnisse

### a) Zusammenhang zwischen Schwärzung und Kornzahl

Die Schwärzung einer photographischen Schicht hängt sowohl von der Anzahl als auch von der Größe der Silberkörner in der entwickelten Emulsion ab. Wäre die Größe aller Körner gleich und lägen diese alle in einer Ebene, so wäre sie genau proportional der Zahl der Körner. Tatsächlich sind jedoch bei einer photographischen Platte die Korngrößen sehr verschieden und die Körner auch über die gesamte Emulsionsschicht verteilt (vgl. Fig. 4b).

Die Schwärzung einer Emulsion hängt nach dem Gesetz von Grotthus-Draper von dem Absorptionsvermögen der Emulsion für die wirksame Strahlung ab. Röntgenstrahlen (von ganz weichen Röntgenstrahlen abgesehen) werden deshalb über den gesamten Querschnitt einer photographischen Schicht wirksam sein; Ultraviolettlicht, insonderheit kurzwelliges, hingegen nicht, weil ihre Eindringtiefe kleiner ist als die Dicke der Schicht. Aus Fig. 4a ist für die Wellenlänge 254 mμ das Verhältnis dieser beiden Größen zueinander für die vorliegenden Bedingungen zu ersehen.

Da also der Absorptionskoeffizient der Emulsion für Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$ groß ist und damit der durch das aufgestrahlte Licht erzeugte Zuwachs an Silberkörnern nur in einer dünnen Emulsionsschicht an der Oberfläche stattfindet, ist es möglich, die Kornzählmethode ohne Verdünnung der Emulsion, sofern es sich, wie im vorliegenden Falle, nur um geringe Schwärzungen handelt, anzuwenden. Die Ergebnisse dieser vereinfachten Methode stimmten mit denen der Verdünnungsmethode gut überein.

Arens, Eggert und Heisenberg (24) zeigten, daß man die Kornzahl aus der im diffusen Licht gemessenen Schwärzung errechnen kann, ohne die Form einzelner Körner berücksichtigen zu müssen.

Zur Berechnung der Kornzahlen aus den Schwärzungswerten wurde die von Nutting (25) angegebene Gleichung benutzt:

$$s = -x \log (1 - y\,a)\,. \tag{2}$$

Hierin sind $a$ die Projektion eines Kornes mittlerer Größe, $x$ die Anzahl der Kornschichten, die übereinanderliegen, und $y$ die Anzahl der Körner einer Schicht je cm$^2$. Wie bereits auf Seite 6 angegeben wurde, bestand die auszuzählende Emulsionsschicht aus 5—10 Lagen. Bei einer Schwärzung 0,05 wurden auf 0,0196 mm$^2$ hierin 4450 Körner gezählt. Diese Werte in Gleichung (2) eingesetzt, ergeben für die Projektion eines Kornes mittlerer Größe bei

$$\begin{aligned} &5 \text{ Kornlagen:} \quad a_1 = 5{,}02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2, \\ &10 \text{ Kornlagen:} \quad a_2 = 5{,}06 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

Für den einfachsten Fall, daß die Körner Kugelform haben, ergibt sich somit der Korndurchmesser zu

$$a = 8{,}15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}\,.$$

Experimentell ergab sich bei der Ausmessung von 400 Körnern mit einem Komparator als mittlerer Durchmesser $d = 8{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm[1]).

Durch Einsetzen der Werte für $a_1$ und $a_2$ ist die Anzahl der Körner aus den Schwärzungswerten mit Hilfe der Gleichung (2) für 5 bzw. 10 Kornlagen berechenbar. Da die wahre Eindringtiefe nicht genau bestimmbar war, sind in der Tabelle 1 die Mittelwerte für einige Schwärzungen der sich aus $a_1$ und $a_2$ ergebenden Kornzahlwerte aufgeführt.

Tabelle 1

Zusammenhang zwischen Schwärzung und berechneten Kornzahlen

| $s$ | $z/f$ |
|---|---|
| 1,5 | $1{,}05 \pm 0{,}08 \cdot 10^5$ |
| 1,0 | $7{,}6 \pm 0{,}04 \cdot 10^4$ |
| 0,5 | $4{,}12 \pm 0{,}09 \cdot 10^4$ |
| 0,2 | $1{,}73 \pm 0{,}06 \cdot 10^4$ |

Durch Entwicklung der Formel (2) in die Potenzreihe

$$s = \frac{x \cdot y \cdot a}{2{,}3} + \frac{x\,y^2\,a^2}{2 \cdot 2{,}3} + \frac{x\,y^3\,a^3}{3 \cdot 2{,}3} + \cdots \tag{3}$$

[1]) Von Eggert u. Küster wurde der Korndurchmesser einer Autolithemulsion zu $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm bestimmt (26).

kann leicht gezeigt werden, daß für kleine Schwärzungswerte zwischen diesen und den Kornzahlen eine einfache lineare Abhängigkeit besteht.

Setzt man in Gleichung (2) den bereits zur Ermittlung der Projektion eines Kornes mittlerer Größe benutzten, experimentell gewonnenen Wert für $s = 0{,}05$ $z = 4450$ in Gleichung (2) ein, so ergibt sich für $y\,a$ bei 5 Lagen der Faktor 0,02275, bei 10 Lagen 0,0115. Dieser Faktor gibt somit an, der wievielte Teil des betrachteten und ausgezählten Feldes in einer Lage mit Körnern besetzt ist. Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so ergibt sich für

$$5 \text{ Lagen } s = 0{,}0494 + 0{,}0011 + 0{,}00003 + \ldots$$
$$10 \text{ Lagen } s = 0{,}0500 + 0{,}0001 + 0{,}0000 + \ldots$$

Damit ist gezeigt, daß das zweite Glied der Potenzreihe selbst bei einer Eindringtiefe von 5 Lagen vernachlässigt werden darf, da es nur noch 2% des ersten beträgt, während es bei 10 Lagen nur noch 2‰ des ersten ausmacht.

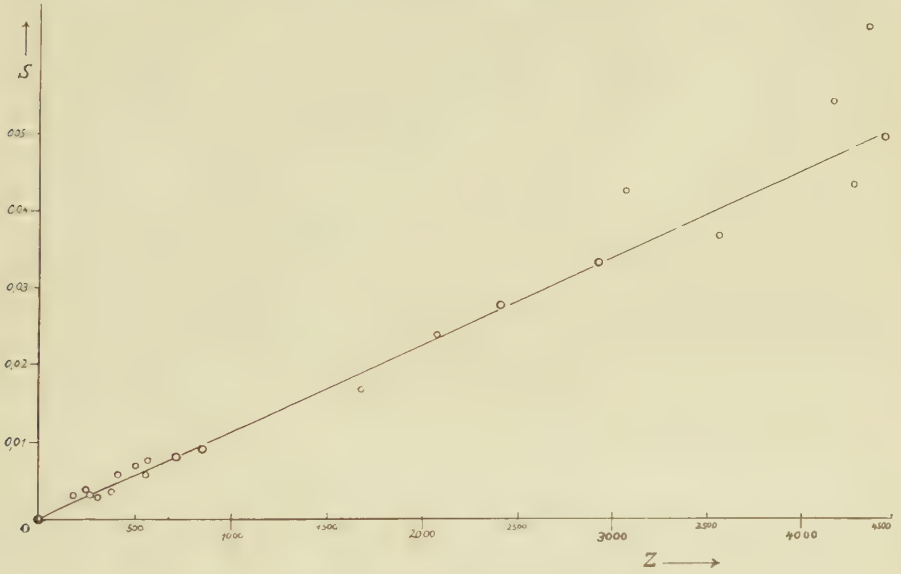



Fig. 5. Schwärzung und Kornzahl

Diese Proportionalität zwischen $z$ und $s$ konnte auch direkt experimentell innerhalb gewisser Grenzen sichergestellt werden. Es wurden hierzu die Resultate aus allen jenen Schwärzungsfeldern, bei denen sowohl die Kornzahl als auch die Schwärzung bestimmt worden war, zusammengestellt. In der Fig. 5 ist das Ergebnis hiervon aufgetragen. Man erkennt, daß innerhalb der Grenzen $z = 3000$, $s = 0{,}034$ und $z = 700$, $s = 0{,}008$ strenge Proportionalität zwischen den beiden Größen vorhanden ist. Bei kleineren Schwärzungen als $s = 0{,}008$ tritt infolge der ungenaueren Schwärzungsbestimmung (vgl. S. 6) eine Streuung der Werte auf. Erreicht die Schwärzung größere Werte als 0,034, so ist die Streuung der Meßpunkte durch die Kornzählmethode begründet, da bei sehr großen Kornzahlen durch Überschneidungen von Körnern leicht Zählfelder in Richtung zu kleiner $z$-Werte eintreten können.

### b) Abhängigkeit der Schwärzung von der Exposition

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Abhängigkeit der Schwärzung bzw. der Kornzahl von der Exposition der untersuchten Emulsion bei veränderter Belichtungszeit und veränderter Lichtintensität sind in den Figg. 6 und 7 graphisch wiedergegeben.

Die Fig. 6 stellt den Grundriß der dreidimensionalen Schwärzungsfläche dar. Als die zwei unabhängigen Koordinaten wurden der Logarithmus der Belichtungszeit und der Logarithmus der Belichtungsintensität, gemessen durch die in der Zeiteinheit auf eine Fläche von 0,0196 mm² (Zählfeld, vgl. S. 6) auffallenden Quanten, gewählt,

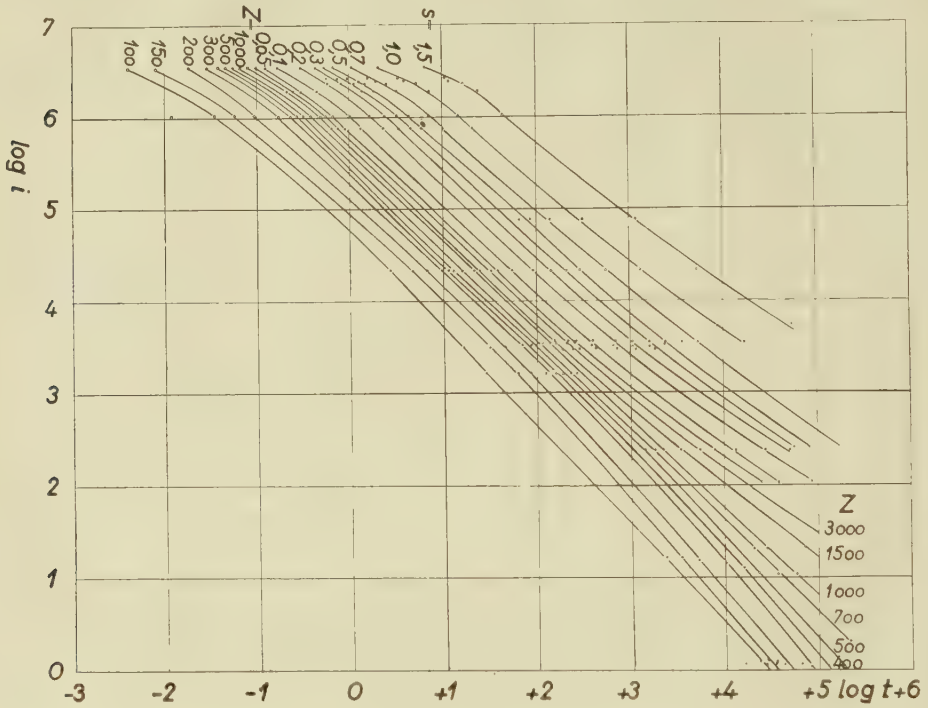



Fig. 6. Grundriß der Schwärzungsfläche

während die Schwärzungswerte in Richtung der Ordinate aufgetragen wurden. Die Schnitte der sphärischen Schwärzungsfläche mit Ebenen parallel zur $i \cdot t$-Ebene ergeben also die Linien gleicher Schwärzung (Isodensen); sie sind in der Figur auf die $i \cdot t$-Ebene selbst projiziert. Die zugehörigen Schwärzungen sind bei $s \geq 0{,}05$ in absoluten Werten, bei $s < 0{,}05$ als Kornzahlen $z$ je Zählfeld angegeben.

Aus dem Verlauf der Isodensen kann man die Abhängigkeit des Schwarzschildexponenten $p$ sowohl von $i$ als auch von $t$ ersehen. Bekanntlich gilt

$$p = \frac{\log i_1 - \log i_2}{\log t_2 - \log t_1} .$$

Bei dem Grenzübergang $i_1\, i_2$ und $t_1\, t_2$ erhält man

$$p = - \frac{d \log i}{d \log t} = - \operatorname{tg} \alpha .$$

Der Schwarzschildexponent ist der negative Tangens des Winkels, den die Tangente der Kurven mit der $t$-Achse einschließt. Ist dieser Winkel 135°, so ist das Reziprozitätsgesetz erfüllt ($p = 1$). Ist der Winkel größer als 135° ($p < 1$), so erhält man einen normalen Schwarzschildexponenten. Ist dagegen der Winkel kleiner als 135° ($p > 1$), so ist der Schwarzschildexponent invers. In der Fig. 6 erkennt man aus dem Verlauf der Kurven, daß alle drei Fälle auftreten. Bei großen Intensitäten ($\lambda = 254\ \mathrm{m}\mu$) ist $\alpha > 135°$. Von der Intensität $10^6\ h\,r\,f$ bis zur Intensität $10^3\ h\,r\,f$ verlaufen die Isodensen fast geradlinig und weitgehend parallel unter einem Winkel von etwa 135° gegen die $t$-Achse. In diesem Abschnitt ist also das Reziprozitätsgesetz annähernd erfüllt. Schwärzungen sind in diesem Bereich unabhängig von der Art der Exposition, den eingestrahlten Ultraviolettenergien weitgehend proportional. Ist die Intensität des einfallenden Lichtes geringer als $10^3\ h\,r\,f$, so erkennt man, daß zwar für eine bestimmte

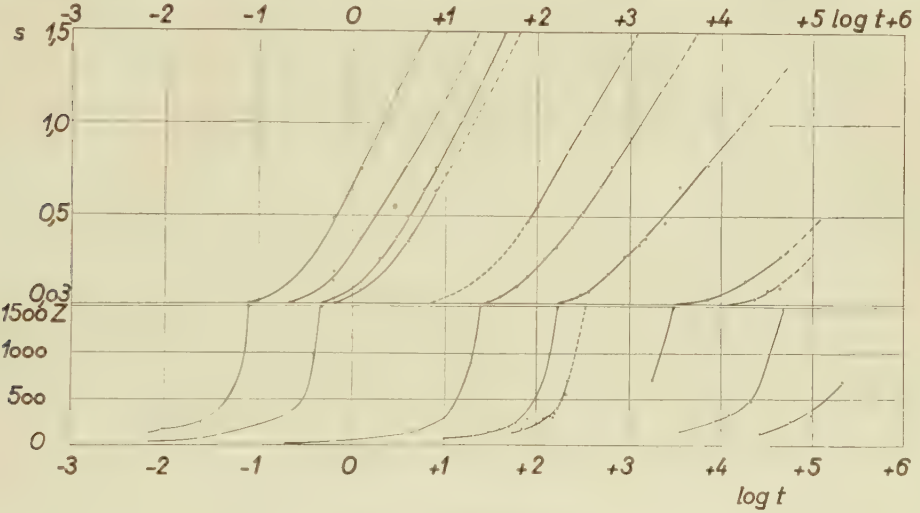



Fig. 7. Intensitätsskalen

Schwärzung auch weiterhin der Schwarzschildexponent $p = 1$ bleibt ($z = 1000{,}700$), während er aber für größere Schwärzungen wieder normal wird und für geringere invers.

Die Fig. 7 stellt einige Schnitte der Schwärzungsfläche mit Ebenen parallel zur $s$-$t$-Ebene dar, die auf die letztere projiziert sind. Die Kurven sind also Linien gleicher Intensität. Die Schwärzungswerte sind bei $s = 0{,}03$ im absoluten Maßstabe (oberer Teil der Figur) und bei $s = 0{,}03$ in Kornzahlen je Zählfeld (unterer Teil der Figur) angegeben.

### III. Die Quantenausbeute bei $\lambda = 254\ \mathrm{m}\mu$

Es liegt nahe, nach der Quantenäquivalenz des AgBr in der photographischen Platte zu fragen.

Die auf die Platte aufgestrahlte Energie wird zum Teil schon an der Oberfläche der photographischen Schicht reflektiert. Der in die Schicht eindringende Teil wird zwar, wie die Fig. 4a beweist, dort vollkommen absorbiert, aber nur ein Teil dieser absorbierten Energie, nämlich derjenige, der direkt vom Bromsilber absorbiert wird,

kann photochemisch wirksam sein. Der übrige Teil der Energie wird im Bindemittel, der Gelatine, absorbiert und bleibt unwirksam. Wegen der unbekannten Verteilung von AgBr und Gelatine in den von Licht erreichten Teilen der photographischen Schicht ist es unmöglich, die aktive und inaktive Absorption des Lichtes voneinander zu trennen. Wir müssen uns deshalb auf die Angabe der „praktischen Quantenausbeute" beschränken. Ihre Abhängigkeit von der aufgestrahlten Energie zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2

| $i$ | $s =$ | 0,001 | 0,002 | 0,006 | 0,011 | 0,017 | 0,05 | 0,2 | 0,5 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\varkappa =$ | 100 | 200 | 500 | 1000 | 1500 | 4400 | 17300 ± 600 | 41200 ± 900 | 76000 ±4000 |
| $3{,}5 \cdot 10^6$ | $t$ in sec | 0,004 | 0,018 | 0,046 | 0,067 | 0,081 | 0,13 | 0,286 | 0,658 | 2 |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $1{,}4 \cdot 10^4$ | $6{,}3 \cdot 10^4$ | $1{,}6 \cdot 10^5$ | $2{,}3 \cdot 10^5$ | $2{,}8 \cdot 10^5$ | $4{,}6 \cdot 10^5$ | $1{,}0 \cdot 10^6$ | $2{,}3 \cdot 10^6$ | $7{,}0 \cdot 10^6$ |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 140 | 320 | 320 | 230 | 190 | 100 | 58 | 56 | 92 |
| | $p$ | 0,51 | 0,55 | 0,55 | 0,56 | 0,60 | 0,64 | 0,59 | 0,53 | 0,44 |
| $1{,}0 \cdot 10^6$ | $t$ in sec | 0,035 | 0,100 | 0,28 | 0,37 | 0,49 | 0,67 | 1,6 | 4,4 | 18 |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $3{,}5 \cdot 10^4$ | $1{,}0 \cdot 10^5$ | $2{,}8 \cdot 10^5$ | $3{,}7 \cdot 10^5$ | $4{,}9 \cdot 10^5$ | $6{,}7 \cdot 10^5$ | $1{,}6 \cdot 10^6$ | $4{,}4 \cdot 10^6$ | $1{,}8 \cdot 10^7$ |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 350 | 500 | 560 | 370 | 330 | 150 | 93 | 107 | 237 |
| | $p$ | 0,74 | 0,89 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,89 | 0,90 | 0,89 | 0,89 |
| $1{,}0 \cdot 10^5$ | $t$ in sec | 0,58 | 1,3 | 2,8 | 4,2 | 5,0 | 7,8 | 18 | 60 | 200 |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $5{,}8 \cdot 10^4$ | $1{,}3 \cdot 10^5$ | $2{,}8 \cdot 10^5$ | $4{,}2 \cdot 10^5$ | $5{,}0 \cdot 10^5$ | $7{,}8 \cdot 10^5$ | $1{,}8 \cdot 10^6$ | $6{,}0 \cdot 10^6$ | $2{,}0 \cdot 10^7$ |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 580 | 650 | 560 | 420 | 330 | 180 | 104 | 145 | 264 |
| | $p$ | 0,92 | 0,92 | 1,00 | 0,98 | 1,00 | 0,98 | 0,97 | 0,90 | 0,89 |
| $1{,}0 \cdot 10^4$ | $t$ in sec | 5,7 | 15 | 30 | 47 | 52 | 84 | 200 | 630 | 3700 |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $5{,}7 \cdot 10^4$ | $1{,}5 \cdot 10^5$ | $3{,}0 \cdot 10^5$ | $4{,}7 \cdot 10^5$ | $5{,}2 \cdot 10^5$ | $8{,}4 \cdot 10^5$ | $2{,}0 \cdot 10^6$ | $6{,}3 \cdot 10^6$ | $3{,}7 \cdot 10^7$ |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 570 | 750 | 600 | 470 | 350 | 190 | 116 | 153 | 489 |
| | $p$ | 1,03 | 1,00 | 0,93 | 0,97 | 0,96 | 0,95 | 0,90 | 0,86 | 0,75 |
| $1{,}0 \cdot 10^3$ | $t$ in sec | 42 | 140 | 300 | 510 | 610 | 1100 | 1700 | 12000 | — |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $4{,}2 \cdot 10^4$ | $1{,}4 \cdot 10^5$ | $3{,}0 \cdot 10^5$ | $5{,}1 \cdot 10^5$ | $6{,}1 \cdot 10^5$ | $1{,}7 \cdot 10^6$ | $1{,}7 \cdot 10^6$ | $1{,}2 \cdot 10^7$ | — |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 420 | 700 | 600 | 510 | 400 | 250 | 198 | 292 | — |
| | $p$ | 1,04 | 1,04 | 0,98 | 0,96 | 0,87 | 0,78 | 0,74 | 0,73 | — |
| $1{,}0 \cdot 10^2$ | $t$ in sec | 400 | 1000 | 3200 | 5800 | 10000 | 30000 | 100000 | — | — |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $4{,}0 \cdot 10^4$ | $1{,}0 \cdot 10^5$ | $3{,}2 \cdot 10^5$ | $5{,}8 \cdot 10^5$ | $1{,}0 \cdot 10^6$ | $3{,}0 \cdot 10^6$ | $1{,}0 \cdot 10^7$ | — | — |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 400 | 500 | 640 | 580 | 670 | 680 | 570 | — | — |
| | $p$ | 1,03 | 1,04 | 1,03 | 0,95 | 0,95 | 0,81 | 0,68 | — | — |
| $1{,}0 \cdot 10^1$ | $t$ in sec | 3500 | 8000 | 29000 | 70000 | — | — | — | — | — |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $3{,}5 \cdot 10^4$ | $8{,}0 \cdot 10^4$ | $2{,}9 \cdot 10^5$ | $7{,}0 \cdot 10^5$ | — | — | — | — | — |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 350 | 400 | 580 | 700 | — | — | — | — | — |
| | $p$ | 1,05 | 1,09 | 1,05 | 0,92 | — | — | — | — | — |
| $1{,}0 \cdot 10^0$ | $t$ in sec | 32000 | 59000 | 200000 | 500000 | — | — | — | — | — |
| | $i \cdot t = Q/f$ | $3{,}2 \cdot 10^4$ | $5{,}9 \cdot 10^4$ | $2{,}0 \cdot 10^5$ | $5{,}0 \cdot 10^5$ | — | — | — | — | — |
| | $i \cdot t/\varkappa$ | 320 | 300 | 400 | 500 | — | — | — | — | — |
| | $p$ | 1,07 | 1,09 | 1,08 | — | — | — | — | — | — |

In der ersten Zeile der Tabelle sind die Schwärzungen $s$ eingetragen. In der zweiten Zeile finden sich die entsprechenden Kornzahlen für je ein Zählfeld, die, sofern sie größer als 4400 sind, nach dem auf Seite 8 besprochenen Verfahren berechnet wurden. Je vier weitere Zeilen bilden eine Gruppe, in der die Intensität konstant gehalten wurde, ihre Größe ist in der ersten Spalte verzeichnet. Von den vier Zeilen einer Gruppe gibt die erste die Belichtungszeit $t$ in sec, die zweite die Zahl der Quanten je Zählfeld als

Produkt aus $i$ und $t$, die zum Erreichen der am Kopf jeder Spalte eingetragenen Kornzahl aufzustrahlen war, an. In der dritten Zeile ist die „praktische Quantenausbeute" als Quotient aus Anzahl der aufgestrahlten Quanten und Kornzahl je Zählfläche angegeben. In der vierten Zeile jeder Gruppe ist der sich für die betreffende Schwärzung und Belichtungsenergie ergebende Schwarzschildexponent $p$ angeführt.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung erstens, daß zwischen 50 und 750 Quanten aufgestrahlt werden mußten, um ein Korn entwickelbar zu machen; zweitens, daß sich die Quantenausbeute sowohl mit der Zusammensetzung der Strahlungsenergie aus $i$ und $t$, als auch mit der erreichten Schwärzung verändert. Da es aber weder begründet erscheint, daß die Verluste durch Reflexion noch die durch Absorption der Gelatine von der Zusammensetzung der Energie aus Intensität und Zeit beeinflußt werden, muß die Veränderlichkeit der Quantenausbeute ein Effekt der aktiven Bromsilberabsorption sein.

Weiter zeigt die Tabelle, daß der Wirkungsgrad bei $10^6$ bis $10^7$ Quanten der Wellenlänge 254 m$\mu$ je 0,0196 mm$^2$ am höchsten ist. Überraschend ist die recht gute Quantenausbeute gerade im Gebiet der Schwelle ($s = 0{,}2$, $z = 17600$) bei einem Belichtungsspielraum von 1—1000 sec und einer Energie von $2 \cdot 10^6\ h\nu/f$, während bei weiterer Verringerung oder Vergrößerung der Quantenzahl je Zählfläche sich die Ausbeute verschlechterte. Eine Ausnahme ist nur die günstige Verschiebung der Quantenausbeute bei sehr kleiner Strahlungsenergie, die sich aus sehr großen Zeiten und sehr kleinen Intensitäten zusammensetzte. Die Beleuchtungsstärke in $A_3$ wurde durch Anwendung eines Filters auf $7{,}07 \cdot 10^{-2}$ Quanten $f$ sec herabgesetzt. Bei einer Expositionszeit von $2 \cdot 10^5$ sec wurden dann 235 Körner je Zählfeld als Zuwachs infolge der Belichtung gezählt. Dieses Ergebnis würde eine reziproke Quantenausbeute von 80 $h\nu$/Korn bedeuten[1]). Da jedoch durch die Verwendung des Filters unter Umständen die Intensitätsangaben nicht mit den tatsächlich herrschenden übereinstimmen, wurden diese Werte nicht in die Fig. 6 mit aufgenommen.

J. Eggert und W. Noddack (14) fanden an unsensibilisierten Bromsilberemulsionsschichten im Spektralbereich zwischen 365 und 615 m$\mu$, daß auf etwa 300 absorbierte Quanten blauen Lichtes ein AgBr-Korn entwickelbar wurde. Anderenorts (14) zeigten dieselben Verfasser, daß das Verhältnis der an der Oberfläche eines Kornes liegenden Bromsilbermoleküle zu denen, die sich im Innern desselben befinden, auch etwa 1 : 300 war, so daß sich als Quantenäquivalenz 1 ergab.

Die Zahl der aufzustrahlenden Quanten, die ein Korn entwickelbar machen, wurde von W. Meidinger (27) experimentell und mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsberechnungen bestimmt. Es ergaben sich 200 Quanten für ein entwickelbares Korn. Meidinger konnte weiter zeigen, daß selbst dann, wenn im Durchschnitt bereits 1000 Quanten pro Korn absorbiert worden waren, noch unentwickelbare Körner aufzufinden waren.

W. Leszynski (30) stellte für die Wellenlänge $\lambda = 436$ fest, daß für das Freiwerden eines Ag-Atoms 150—300 Quanten erforderlich sind.

In der Arbeit von H. Broili, R. Glocker und H. Langendorff (31) wird eine quantitative Beziehung zwischen der Größe des Strahlungsquants und dem „Schwellen-

[1]) Ein naheliegender Einwand, daß hierbei durch chemische Einflüsse die Kornzahlvermehrung eingetreten wäre, wird durch den Befund widerlegt, daß in den nur wenige Millimeter entfernten Kontrollfeldern, die den gleichen Bedingungen ausgesetzt waren, keinerlei Kornzahlvermehrung gefunden wurde.

wert" der Schwärzungskurve aufzufinden gesucht mit der Absicht, hieraus die Größe des strahlenempfindlichen Volumens des Bromsilberkornes zu bestimmen. Die Verfasser arbeiteten mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 313$, 365, 436 und 546 m$\mu$. Es ergab sich auch hier die aufzustrahlende Quantenzahl zu 200—300, für $\lambda = 546$ m$\mu$ sogar 560 absorbierte Quanten.

H. Arens und F. Luft (22) konnten experimentell zeigen, daß der Wert 200—300 absorbierte Quanten für ein entwickeltes Korn nur im Gebiet der Schwelle gültig ist, für höhere Belichtungsenergien sich aber ein kleinerer Wert ergibt. Die Forscher vermuten auf Grund der Extrapolation ihrer Kurve, daß für sehr kleine Energien sich ein sehr großer Wert, also eine geringe Quantenausbeute ergeben müßte.

Aus Tabelle 2 der vorliegenden Arbeit ergibt sich jedoch, daß diese Vermutung für die Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$ und die untersuchte Emulsion nicht zutrifft. Es zeigt sich, daß es nicht möglich ist, die praktische Quantenausbeute allein in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie darzustellen, sondern daß man diese sowohl in Abhängigkeit von der Intensität als auch von der Belichtungszeit betrachten muß.

Zum Verständnis der Veränderlichkeit der Quantenausbeute ist es zweckmäßig, sich ein Bild von den Vorgängen bei der Belichtung der Bromsilbergelatineplatte zu machen.

Wie bereits auf Seite 7 angegeben, ist eine photochemische Wirkung an einem Bromsilberkristall nur dann zu erwarten, wenn auf seiner Oberfläche sich ein Keim befindet. Dieser — auch Prokeim genannt, sofern er noch nicht durch photolytisches Silber gewachsen ist — besteht zumindest aus einigen Silberatomen (22) oder aus einigen Molekülen $Ag_2S$, Ag und einer organischen Silber- oder Schwefelsilberverbindung (Allylcarbamidkomplex) (23), in denen die organische Gruppe die Rolle eines Bromacceptors spielt.

Über die Bildung des Entwicklungskeimes herrschen vornehmlich drei verschiedene Meinungen, denen jedoch die photolytische Bildung des Silberatoms gemeinsam ist.

Wird ein Bromsilbermolekül von einem Lichtquant getroffen, so wird es ionisiert, und das frei werdende Valenzelektron des Brommoleküls sättigt ein Silberion zu einem Silberatom ab[1]). Dieser Vorgang reicht jedoch nicht aus, das latente Bild entstehen zu lassen. Entweder wird angenommen, daß es sich um Koagulation von Silberatomen durch Ionenwanderung an der Oberfläche (22) oder um Ladungsverschiebungen[2]) (28) oder schließlich um Ausrichtung einer Micelle handeln soll. Letztere besteht aus Silberatomen, Silberhalogenid, Schwefelsilber und Bindemittel, die sich durch Adsorption untereinander verbinden (29). Die Größen solcher Micellen sind kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Auch bei dieser Theorie ist die Entwicklungsfähigkeit von der durch die Belichtung gebildeten Silberatome in der Photomicelle abhängig gemacht, die Vorbedingung für die Ausrichtung der Micelle sind.

---

[1]) Die Wanderung des Elektrons durch das Kristallgitter stellt man sich in der Weise vor, daß von Schicht zu Schicht jeweils ein Elektron abgegeben wird, so daß die betroffenen Atome ihren Platz im Gitter nicht ändern. Lediglich an der Oberfläche des Kristalls ist eine Fehlstelle im Gitterbau, der Keim.

[2]) Schwarz (28) zeigte, daß die Entwickelbarkeit eines Kornes nicht von der positiven Ladung eines Keimes herrührt, sondern von dem Fehlen eines durch den lichtelektrischen Effekt in das Innere des Kornes beförderten Elektrons in der negativen Schutzschicht (Ionen), die das Korn einhüllt, abhängt.

In allen drei Theorien ist es wesentlich, daß mehrere Silberatome durch die Belichtung entstehen und sich zu einem Keim vereinigen und daß die freiwerdenden Bromatome durch einen Acceptor gebunden werden. Aus der Tatsache der von allen drei Theorien geforderten Ionisation der Bromsilbermoleküle allein ist es anscheinend möglich, die Veränderlichkeit der Quantenausbeute zu erklären. Es soll im folgenden ein Versuch unternommen werden, die Veränderlichkeit der Quantenausbeute auf Grund der im Schrifttum anerkannten Vorstellungen über die Keimbildung und der vorliegenden Versuchsergebnisse zu erläutern.

Die Ausbildung eines Reifungskeims zu einem Entwicklungskeim wird wesentlich durch drei Faktoren bedingt: Erstens durch das Verhältnis jener Reifungskeime, die nur einige wenige Silberatome zur Ausbildung zu einem Entwicklungskeim benötigen, zu der Anzahl Reifungskeime, die durch Anlagerung von mehreren Silberatomen zu einem Entwicklungskeim ausgebildet werden können, zweitens durch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination der durch Licht gebildeten Silberatome; drittens durch die Anzahl der von der Lichtenergie gebildeten Silberatome im Verhältnis zu jener Zahl von Silberatomen, die zur Entwickelbarkeit des Bromsilberkristalls benötigt werden.

Auf Grund des derzeitigen Standes des Schrifttums über die Keimbildung (vgl. S. 14) scheint es bewiesen, daß bei dem Reifungsprozeß der Bromsilbergelatineemulsion sich Reifungskeime mit verschiedener Molekelanzahl bilden. Man muß daher zwischen solchen unterscheiden, die aus einigen wenigen Silbersulfidmolekülen und solchen, die aus mehreren Silbersulfidmolekülen bestehen. Da die Ausbildung eines Reifungskeimes zu einem Entwicklungskeim eine gewisse Anzahl von Silberatomen voraussetzt, sind zur Ausbildung des Reifungskeimes mit großer Silbersulfidmolekelzahl zum Entwicklungskeim nur einige, bei dem mit wenigen jedoch mehrere durch Licht gebildete Silberatome anzulagern. Bei Reifungskeimen, die durch den Reifungsprozeß bereits die zur Entwickelbarkeit nötige Anzahl Silberatome in Form von Silbersulfidmolekülen besitzen, ist eine weitere Anlagerung von Silberatomen nicht nötig (Entwicklungsschleier). Reifungskeime, denen zur Entwickelbarkeit nur einige wenige Silberatome fehlen, werden bereits durch eine geringe Energie zu Entwicklungskeimen ausgebildet werden. (Vgl. in Tab. 2 die Quantenausbeuten der ersten Spalte mit denen der nachfolgenden.) Zur Ausbildung von 200 Körnern war eine ungleich größere Energie aufzustrahlen, als dies zur Erzielung der 100 Körner, die in der ersten Spalte betrachtet wurden, der Fall war. Erfuhr die Energie weitere Steigerung, so bildeten sich mit kontinuierlich besser werdenden Quantenausbeuten jene Kornzahlen, die in den Spalten 3–7 angegeben sind. In diesem Falle wuchsen die Energien zu Größen, die auch die Ausbildung jener Reifungskeime zu Entwicklungskeimen ermöglichten, die mehr als nur einige wenige Silberatome anlagern mußten.

Die Anlagerung von Silberatomen an den Reifungskeim hat man sich so vorzustellen, daß zu ihr eine bestimmte Zeit notwendig ist, die durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Silberatome vom Ionisationsort zum Reifungskeim gegeben ist. Ist die Energie so groß, daß die Zahl der Ionisationen innerhalb der räumlichen Abgrenzungen eines Bromsilberkornes sehr groß ist, so ist es wahrscheinlich, daß sich einige Ionisationsprodukte wieder zum Ausgangsmaterial binden. Diese Rekombination wird daher sowohl von der Belichtungsenergie als auch von der Belichtungszeit abhängen. Tab. 2 zeigt, daß mit schwächer werdender Intensität zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung, d. h. einer bestimmten Kornzahl, ungleich größere Energien aufgewandt werden mußten.

als der Verminderung der Intensität entsprachen (Schwarzschildeffekt). Das Absinken der Quantenausbeute innerhalb einer Spalte zeigt sich jedoch nur bei solchen Energien, die im Verhältnis zur erzielten Schwärzung relativ große Beträge aufzuweisen hatten. Kleinere Schwärzungen dagegen, die naturgemäß durch kleinere Energien erzielt werden konnten, zeigen anfänglich ebenfalls Rekombinationserscheinungen. Wird jedoch die Intensität so klein, daß der zeitliche Abstand der Ionisationen größer ist als die Anlagerungsgeschwindigkeit der Silberatome an die Reifungskeime, so wird der letztere Vorgang an Wahrscheinlichkeit gewinnen; das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Quantenausbeute mit weiter abfallender Intensität besser werden muß. Diese Tatsache findet sich in den ersten drei Spalten der Tab. 2 jeweils bei der Unterschreitung einer Intensität, die für jede betrachtete Schwärzung eine andere ist (zwischen $10^4$ und $10^2$ Quanten je Fläche und sec), bestätigt. Die Anzahl der gezählten, entwickelten Körner wird annähernd demjenigen Verteilungszustand der Reifungskeime entsprechen, der durch die Besetzung der Reifungskeime mit Silbersulfidmolekülen gegeben ist.

Schließlich wäre in der Tab. 2 noch eine Erscheinung zu erklären, die in den beiden letzten Spalten zu finden ist. Es zeigt sich hier, daß beim Überschreiten einer gewissen Energie die Quantenausbeute sich wiederum verschlechtert. Die Erklärung für dieses Absinken der Quantenausbeute wird in der außerordentlich zahlreichen Silberatombildung auf einem Bromsilberkristall gesehen. Wie oben bereits gesagt, sind zur Entwickelbarkeit der Reifungskeime nur eine beschränkte, wenn auch veränderliche — Anzahl Silberatome an diese anzulagern. Wird durch sehr häufige Ionisation ein Überschuß erzielt, so wird dieser nicht mehr in der Anzahl der Körner registriert. Die Quantenausbeute erscheint daher geringer.

## C. Zusammenfassung

Es wird das Verhalten der Autolithemulsion 2000 der I. G. Farben bei sehr schwacher Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$ beschrieben. Durch vierfache Lichtzerlegung wurde für besondere Monochromasie der Strahlung gesorgt. Zur Lichtschwächung diente ein Lichtweg von 13,4 m Länge.

Es hat sich ergeben, daß im Bereich zwischen $1 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^3$ Quanten/0,0196 mm$^2$ in den Zeiten von $10^{-1}$ bis $10^4$ sec die Änderung der Quantenausbeute für Schwärzungen in der Gegend der Schwelle für den praktischen Gebrauch genügend gleichförmig war. Für diesen Abschnitt ist somit die photographische Platte als integrierendes Meßinstrument für die Wellenlänge $\lambda = 254$ m$\mu$ benutzbar. Sollen Energiebereiche stärkerer Strahlung verglichen werden, so ist dies nur an Hand einer Schwärzungsfläche möglich, die unter konstant gehaltenen Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen für jede Emulsion herzustellen ist.

Für sehr geringe Energien ergaben sich die Quantenausbeuten um so günstiger, je länger die Strahlung bei entsprechend kleinerer Intensität einwirkte. Die untersuchte Emulsion erwies sich somit als ein vorzügliches qualitatives, integrierendes Meßinstrument. Zu ihrer quantitativen Anwendung ist es jedoch wiederum nötig, auf die empirisch zu bestimmende Schwärzungsfläche zurückzugreifen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Herbst 1935 bis Januar 1937 im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin angefertigt.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. Friedrich und Dozent Dr. H. Schreiber, danke ich für die Anregung der vorliegenden Arbeit, für ihr förderndes Interesse, für zahlreiche Ratschläge und Unterstützungen.

## Schrifttum

1. J. Elster u. H. Geitel, Physik. Z. **17**, 268 (1916); **21**, 361 (1920).
2. B. Rajewsky, Strahlentherapie **39**, 194 (1930); Z. Physik **63**, 576 (1930); **32**, 121 (1931).
3. H. Schreiber u. W. Friedrich, Biochem. Z. **227**, 390 (1930).
4. F. Seyfert, Jb. wiss. Botan. **76**, 747 (1932).
5. J. Lorenz, J. gen. Physiol. **17**, 843 (1934).
6. H. Barth, Biochem. Z. **285**, 311 (1936).
7. H. Simon u. R. Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, S. 233.
8. W. Abney, Philos. Mag. J. Sci. **1894**; Roy. Phot. Soc. Great Brit., Nov. **1894**; W. B. Terguson, The Phot. Researches of Ferd. Hurter and Verro Driffield 1920.
9. K. Schwarzschild, Arch. wiss. Phot. **123** (1899); Eders Jb. f. Phot. **1900**.
10. Vgl. K. M. Eder, Handbuch der Photographie **3**, 4.
11. R. G. Harrison, J. opt. Soc. America **8**, 471 (1924).
12. H. Arens u. J. Eggert, Z. physik. Chem. **131**, 297 (1927); Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **26**, 111 (1928); **27**, 79 (1929).
13. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. S. 65ff. Springer, Berlin 1927.
14. J. Eggert u. W. Noddack, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **39**, 631 (1921); Z. Physik **20**, 299 (1923); **21**, 264 (1924); Naturwiss. **15**, 57 (1927).
15. W. Noddack u. F. Streuber u. H. Scheffers, Berlin. Ber. **20**, 210 (1922).
16. J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik **31**, 922 (1925); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 491 (1926).
17. P. Feldmann, Naturwiss. **16**, 530 (1928).
18. P. Feldmann u. A. Stern, Z. physik. Chem. **12**, 467 (1931).
19. H. Kieser, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **25**, 1 (1928); E. Mutter, ebenda **26**, 193 (1929); H. Tollert, Diss. Berlin 1929; V. Schöller, Diss. Leipzig 1923; P. Feldmann, Z. physik. Chem. **12**, 449 (1931); P. Feldmann u. A. Stern, ebenda **26**, 45 (1934); R. Luther u. F. Weil, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 500 (1926); R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ber. VIII. Int. Kongr. wiss. u. angew. Phot. **29** (1932), dort weitere Lit.
20. W. Friedrich u. H. Schreiber, Ergebn. med. Strahlfschg. **5**, 598ff., Abb. 40—44.
21. H. Kreusler, Ann. Physik **6**, 412 (1901).
22. H. Arens u. F. Luft, Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **4**, 1 (1935), dort weiteres Schrifttum.
23. W. Reinders u. L. Hamburger, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **31**, 265 (1933).
24. H. Arens, J. Eggert u. E. Heisenberg, Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **2**, 28 (1931).
25. P. G. Nutting, Phil. Mag. **26**, 423 (1913).
26. J. Eggert u. A. Küster, Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **4**, 49 (1935).
27. W. Meidinger, Z. physik. Chem. **114**, 89 (1925).
28. G. Schwarz, Photogr. Korresp. **69**, 27 (1933).
29. F. Weigert, Photogr. Korresp. **70**, Nr. 11, Suppl. 41 (1934).
30. W. Leszynski, W., Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **24**, 261 (1926).
31. H. Broili, R. Glocker u. H. Langendorff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 784 (1934).

## Lebenslauf

Am 17. März 1908 wurde ich zu Bergedorf bei Hamburg als Sohn des Lehrers Conrad Kölle geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses. Meinen ersten Schulunterricht erhielt ich in der Seminarschule des Herrn Prof. Rein zu Jena. An der Oberrealschule am Hindenburgpark zu Wilmersdorf legte ich im Herbst 1927 die Reifeprüfung ab. Vom Wintersemester 1927/28 ließ ich mich für Physik, Chemie und Mathematik an der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin und für das Sommersemester 1929 in Jena immatrikulieren. Vom Sommersemester 1932 ab arbeitete ich unter Leitung der Herren Prof. Dr. W. Friedrich und Dr. H. Schreiber am Institut für Strahlenforschung mit dem Ziel der Promotion in Physik.

**Hans-Wolfgang Kölle**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 6/38